

1次元反強磁性イジングスピン系 RbCoCl_3 における磁場中熱伝導

Thermal Conductivity in Magnetic Fields for the One-Dimensional Antiferromagnetic Ising-Spin System RbCoCl_3

川股隆行¹, 成瀬晃樹¹, 西脇洋一², 加藤徹也³, 松岡禎知¹, 大野真澄¹, 小林典男⁴, 小池洋二¹
¹東北大・工, ²芝浦工大, ³千葉大・教育, ⁴東北大・金研
T. Kawamata¹, K. Naruse¹, Y. Nishiwaki², T. Kato³, Y. Matsuoka¹, M. Ohno¹, N. Kobayashi⁴, Y. Koike¹
¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University
² College of Engineering, Shibaura Institute of Technology
³ Faculty of Education, Chiba University
⁴ Institutes for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

低次元量子スピン系において, 大きなスピンによる熱伝導 κ_{spin} が観測されており, それを利用した絶縁性高熱伝導材料への応用が期待されている. そのため, κ_{spin} のメカニズムを知ることは非常に重要である. 特に, スピン量子数 $S = 1/2$ の1次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系において, Fig. 1 のように, スピン鎖内の最隣接スピン間の交換相互作用 J にほぼ比例して, κ_{spin} が大きくなる傾向がある. このように, ハイゼンベルグスピン系における κ_{spin} の研究[1-6]はよく行われているが, イジングスピン系や XY スピン系などでは κ_{spin} の研究はほとんど行われていない.

理論的には, $S = 1/2$ の1次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系のような可積分なハミルトニアンを持つ系では, κ_{spin} が弾道的になるということが指摘されている[7-9]. 実際, そのような系では, 大きな κ_{spin} が観測されている. 一方, イジングスピン系では, スピンの平均自由行程がスピン間隔程度になり, κ_{spin} が小さくなると予測されている[10,11].

RbCoCl_3 は, Fig. 2 のような結晶構造を持つ ABX_3 系に属する物質である. CoCl_6 八面体が面共有して c 軸方向に連なり, Co^{2+} の $S = 1/2$ スピンによるスピン鎖を形成している. そして, そのスピン鎖が ab 面内で三角格子を形成している. このスピン鎖は, c 軸方向に反強磁性相関を持ち, c 軸方向にスピンが向いたイジングスピン鎖であることが知られている. そして, ラマン散乱の結果から, $J \sim 140\text{K}$ であり, スピン鎖間の交換相互作用 J' は J の約 $1/10$ の大きさであると見積もられている[12,13]. そして, ab 面内の三角格子に起因するフラストレーションにより, $T_{\text{N}1} = 28\text{K}$ で部分無秩序相に転移し, $T_{\text{N}2} = 11\text{K}$ でフェリ磁性に転移する[12]. 部分無秩序相というのは, 同種のスピン鎖にもかかわらず, $2/3$ のスピン鎖が互いに反強磁性的に秩序化し, 残りの $1/3$ はフラストレーションのために他のスピン鎖と相関をもたずに常磁性状態になっている相である.

本研究では, RbCoCl_3 が c 軸方向にスピン鎖を形成していることに注目し, 零磁場および磁場中で熱伝導率を測定することによって, $S = 1/2$ の反強磁性イジングスピン鎖におけるスピンによる熱伝導とそのメカニズムを調べた.

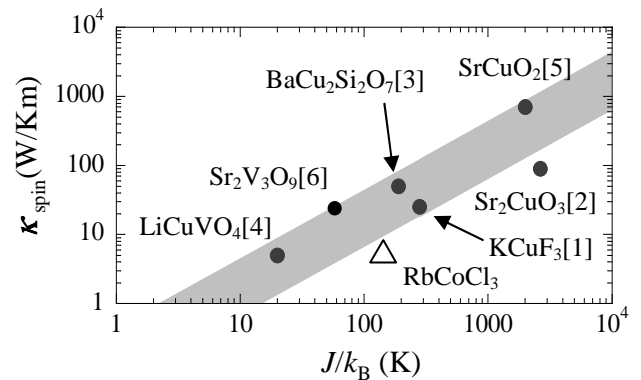


Fig. 1. Relation between the intra-chain exchange interaction J and the thermal conductivity due to spins in $S = 1/2$ one-dimensional Heisenberg spin systems [1-6]. The open triangle is obtained from the present work.

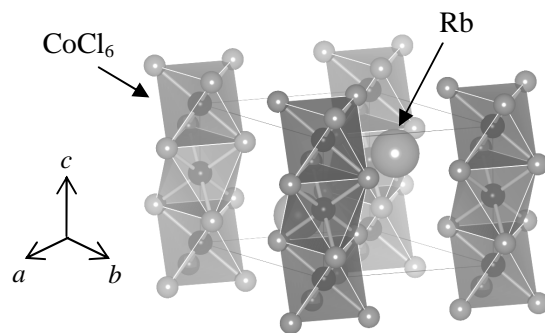


Fig. 2. Crystal structure of RbCoCl_3 .

2. 実験方法

ブリッジマン法で育成した RbCoCl_3 単結晶を用いて, 実験を行った. 熱伝導率は4端子を用いた定常熱流法で測定した. 試料の一端に熱流源としてチップ抵抗をアラルダイトで接着し, もう一端を熱浴にインジウム半田で固定した. 試料は強い潮解性があるため, 取扱が難しく, 今回の測定においてはその絶対値には多くの誤差が含まれている. 温度差の測定には2つの Cernox 温度計 (LakeShore Cryotronics, Inc., CX-1050-SD) を用い, 磁場の印加には超伝導磁石 (15T-SM) を用いた.

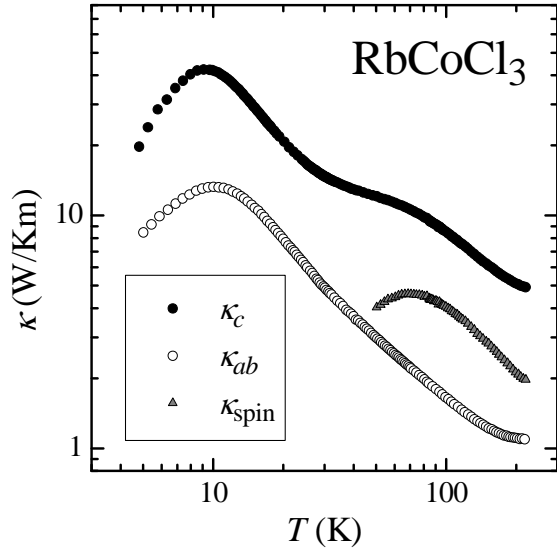


Fig. 3. Temperature dependence of the thermal conductivity along the c -axis parallel to spin chains and along the ab -plane perpendicular to spin chains in zero field. Solid triangles show the thermal conductivity due to spins estimated using eq. (1).

3. 結果と考察

Fig. 3 に零磁場における熱伝導率の温度依存性を示す。スピン鎖に平行な c 軸方向の熱伝導率 κ_c と ab 面の熱伝導率 κ_{ab} は、ともに、10K の低温でピークを持つことが分かる。これは、フォノンによる熱伝導 κ_{phonon} の寄与だと考えられる。それに加えて、 κ_c のみに 70K の高温で肩が現れており、この肩が κ_{spin} の寄与であると考えられる。また、 T_{N1} と T_{N2} のおいて、熱伝導率に変化は見られなかった。このような温度依存性は、大きな κ_{spin} が観測されている $S = 1/2$ の1次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系で観測されているものと酷似している[1,2,5].

次に、以下の式(1)を用いて、 κ_{spin} の大きさを見積もる。

$$\kappa_{\text{spin}} = \kappa_c - C \kappa_{ab} \quad (1)$$

この式では、まず、スピン鎖に垂直な方向の κ_{ab} をすべて κ_{phonon} の寄与であると仮定し、 κ_{phonon} の異方性や測定誤差などを定数値 C で補正して、それを κ_c における κ_{phonon} と考えている。そして、 κ_c からそれ差し引くことによって、 κ_{spin} を見積もっている。 C の値は 2.7 を使った。この値は、 κ_c における低温の熱伝導の寄与がすべて κ_{phonon} の寄与である仮定して、 κ_c と κ_{ab} の低温のピークを合わせるように得た。得られた κ_{spin} の結果を Fig. 3 に示す。 κ_{spin} の最大値はおおよそ 5W/Km 程度である。今回の結果には誤差が多く含まれているが、端子間距離や試料の形状の測定誤差、表面の劣化を考慮しても、 κ_{spin} の大きさの誤差は大きくても 3 倍程度になるであろうと思われる。この値を Fig. 1 にプロットすると、RbCoCl₃ で観測された κ_{spin} の大きさは、ハイゼンベルグスピン鎖における κ_{spin} よりもやや小さい傾向にあるが、おおよそ同じにも見える。

理論的には、イジングスピン鎖においては、 κ_{spin} は非

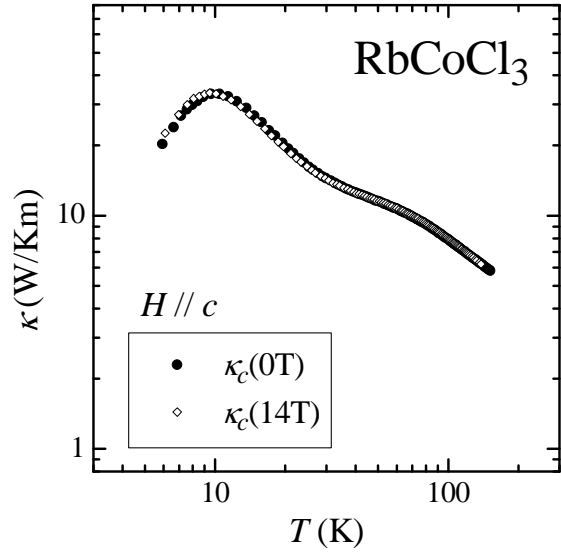


Fig. 4. Temperature dependence of the thermal conductivity along the c -axis parallel to spin chains in zero-field and a magnetic field of 14T parallel to spin chains.

常に小さくなることが予測されているが[10,11]、ハイゼンベルグスピン鎖に匹敵する大きさの κ_{spin} が RbCoCl₃ でも観測された。この理由を考察すると、1つ目として、理論が正しくなく、イジングスピン鎖でも κ_{spin} は存在するという可能性が挙げられる。2つ目として、RbCoCl₃ では、完全なイジングスピン系ではなく、10%程度のハイゼンベルグ性を有しているという報告があるので[12,13]、その10%程度のハイゼンベルグ性から κ_{spin} が現れている可能性が挙げられる。実際、観測されている κ_{spin} を 10 倍しても、Fig.1 の関係から大きく外れることはない。3つ目として、スピン相関にアシストされることによって κ_{phonon} が増加するという理論があるので[14]、それによって κ_c に肩が現れている可能性もある。実際、同じ結晶構造を持つ RbCoBr₃ は、スピン系と格子系が強く結びついているという報告がある[15]。これら3つの可能性のいずれが正しいのかを判断するためには、RbCoCl₃ およびその関連物質の κ_{spin} の絶対値を正しく見積り、ハイゼンベルグ性やスピン-格子相互作用の強さと比較することが必要である。2つ目と3つ目の可能性を否定されれば、イジングスピン鎖における κ_{spin} は小さいと予測した理論を覆すことになるであろう。

$J \sim 80$ K のハイゼンベルグスピン系 Sr₂V₃O₉ では、14T の磁場の印加によって、 κ_{spin} の抑制が観測されている。これは、 J に対して 10%程度のエネルギーを持つ磁場の印加によって、スピン相関が乱されたためだと考えられている[6]。つまり、 $J \sim 140$ K のイジングスピン系 RbCoCl₃ でも、14T の磁場に印加によって、 κ_{spin} の変化が期待できる。そこで、今回観測された κ_{spin} の磁場効果を調べるために、磁場中における κ_c の温度依存性を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。これを見ると、 κ_{phonon} の寄与である低温ピークも κ_{spin} の寄与である高温の肩も磁場

よって変化していないことがわかる。つまり、 RbCoCl_3 では、14T の磁場によって κ_{spin} は変化しない。

RbCoCl_3 と $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の κ_{spin} の磁場変化の違いは、イジングスピン鎖とハイゼンベルグスピン鎖の違いによるものかもしれない。また別の可能性として、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ で κ_{spin} に磁場効果があるのは、スピン鎖内の最隣接スピン間にジャロシンスキー・守谷 (DM) 相互作用が働いていることが原因かもしれない。というのは、DM 相互作用が存在する反強磁性スピン鎖では、磁場の印加によって交替磁場が現れることが知られており、この交替磁場が κ_{spin} を大きく抑制しているのかもしれないからである。 RbCoCl_3 の最隣接スピン間には、DM 相互作用は働いていないため、交替磁場は現れない。また、 J が大きいため、または、弾道的な κ_{spin} のために κ_{spin} が磁場変化を示さないと考えられている SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , Y_2BaNiO_5 でも、最隣接スピン間に DM 相互作用が存在していない[16]。つまり、交替磁場がスピンの熱輸送を妨害するため、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ で κ_{spin} が磁場効果を示していたのかもしれない。このことをはっきりさせるためには、 J の大きさが印加可能な磁場のエネルギー程度であり、スピン間に DM 相互作用が働いている他の低次元量子スピン系の測定を行う必要がある。

4. まとめ

$S = 1/2$ の1次元反強磁性イジングスピン系 RbCoCl_3 の熱伝導率を零磁場と磁場中で測定した。スピン鎖に平行な方向にのみ 70K 付近で κ_{spin} の寄与である肩を観測し、それが磁場変化を示さないことが分かった。理論的には、イジングスピン系では κ_{spin} が小さくなること考えられているが、観測された κ_{spin} はハイゼンベルグスピン系と比べて、小さいわけではない。したがって、 RbCoCl_3 で κ_{spin} が観測された理由はまだ正確には分からない。さらに、 J の 10% 程度の 14T の磁場を印加したにもかかわらず、磁場変化を示さなかった理由もまだよく分からないが、 κ_{spin} の磁場効果が現れる原因として、 J と磁場の比だけを考えるのではなく、DM 相互作用の有無も考慮する必要があるかもしれない。これらを明らかにするためには、様々な ABX_3 系の物質や低次元量子スピン系の物質を測定する必要があるだろう。

参考文献

- [1] H. Miike and K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 1279.
- [2] A. V. Sologubenko *et al.*, Phys. Rev. B **62** (2000) R6108.
- [3] A. V. Sologubenko *et al.*, Europhys. Lett. **62** (2003) 540.
- [4] L. S. Parfen'eva *et al.*, Phys. Solid State **46** (2004) 357.
- [5] T. Kawamata *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **200** (2010) 022023.
- [6] M. Uesaka *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **200** (2010) 022068.
- [7] K. Saito *et al.*, Phys. Rev. E **54** (1996) 2404.
- [8] S. Fujimoto and N. Kawakami, J. Phys. A **31** (1998) 465.
- [9] X. Zotos, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1764.
- [10] D. L. Huber and J. S. Semura, Phys. Rev. **182** (1969) 602.
- [11] D. L. Huber *et al.*, Phys. Rev. **186** (1969) 534.
- [12] D. J. Lockwood *et al.*, J. Phys. C Solid State Phys. **16** (1983) 6451.
- [13] F. Matsubara *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) 1815.
- [14] K. Louis *et al.*, Phys. Rev. B **74** (2006) 235118.
- [15] T. Nakamura and Y. Nishiwaki, Phys. Rev. B **78** (2008) 104422.
- [16] 東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター 平成 17 年度年次報告書, (2006) p.109.